



(10) **DE 10 2013 108 802 A1** 2015.02.19

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2013 108 802.3**
(22) Anmeldetag: **14.08.2013**
(43) Offenlegungstag: **19.02.2015**

(51) Int Cl.: **G21C 15/243 (2006.01)**
G21C 15/02 (2006.01)
G21C 15/28 (2006.01)

(71) Anmelder:
AREVA GmbH, 91052 Erlangen, DE

(74) Vertreter:
**Meissner Bolte & Partner GbR, 90491 Nürnberg,
DE**

(72) Erfinder:
Stellwag, Bernhard, Dr., 90482 Nürnberg, DE;
Belda, Luis Sempere, 91052 Erlangen, DE;
Ramminger, Ute, Dr., 91154 Roth, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

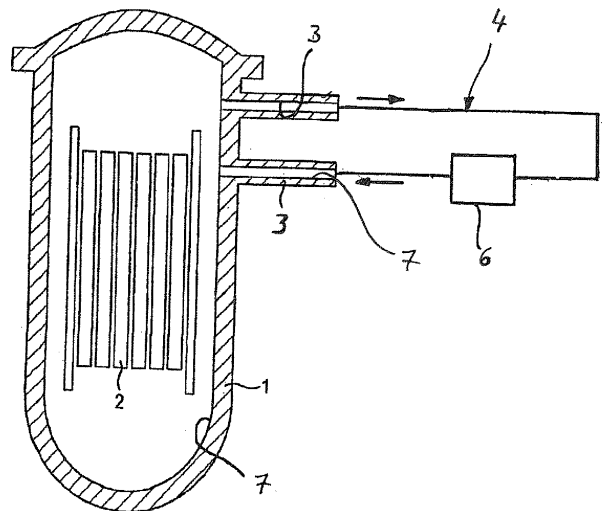
DE	100 13 865	A1
DE	10 2007 029 836	A1
DE	10 2009 002 681	A1
US	2006 / 0 264 650	A1
US	5 093 073	A
JP	H08- 297 195	A

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Verringerung der radioaktiven Kontamination eines wasserführenden Kreislaufs eines Kernkraftwerks**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verringerung der radioaktiven Kontamination eines wasserführenden Kreislaufs eines Kernkraftwerks, insbesondere des Primärkreislaufs eines Druckwasserreaktors, eines Siedewasserreaktors oder eines Schwerwasserreaktors, bei dem auf einer mit dem Reaktorkühlmittel in Berührung stehenden Oberfläche einer Komponente des Kreislaufs ein hydrophober Film aus einer amphiphilen Substanz erzeugt wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verringerung der radioaktiven Kontamination eines wasserführenden Kreislaufs eines Kernkraftwerks. Unter einem solchen Kreislauf ist insbesondere der Primärkreislauf eines Druckwasserreaktors, eines Siedewasserreaktors oder eines Schwerwasserreaktors, also allgemein das Kühlkreislaufsystem eines Kernreaktors zu verstehen.

[0002] Unter den Bedingungen des Leistungsbetriebes eines Kernreaktors zeigen un- und niedriglegierte Stähle und selbst rostfreie Stähle, z.B. austenitische FeCrNi-Stähle, aus denen das Röhrensystem der Kühlkreisläufe besteht, Ni-Legierungen, aus denen beispielsweise die Austauscher-Rohre von Dampferzeugern bestehen und sonstige etwa für Kühlmittelpumpen verwendete, z.B. Cobalt enthaltende Bauteile, eine gewisse Löslichkeit in Wasser. Aus den genannten Legierungen herausgelöste Metallionen gelangen mit dem Kühlmittelstrom zum Reaktordruckbehälter, wo sie durch die dort herrschende Neutronenstrahlung teilweise in radioaktive Nuklide umgewandelt werden. Die Nuklide werden wiederum vom Kühlmittelstrom im gesamten Kühlmittelsystem verteilt und werden in Oxidschichten, die sich während des Betriebs auf den Oberflächen von Bauteilen des Kühlmittelsystems bilden, eingelagert. Mit zunehmender Betriebsdauer summiert sich die Menge der abgelagerten aktivierten Nuklide, so dass die Radioaktivität bzw. die Dosisleistung an den Bauteilen des Kühlmittelsystems zunimmt.

[0003] Bevor Kontroll-, Wartungs-, Reparatur- und Rückbaumaßnahmen am Kühlmittelsystem vorgenommen werden können ist eine Reduzierung der radioaktiven Strahlung einzelner Komponenten oder des gesamten Kreislaufsystems erforderlich, um die Strahlungsbelastung des Personals zu verringern. Dies geschieht dadurch, dass die auf den Oberflächen der Bauteile vorhandene Oxidschicht mittels eines Dekontaminationsverfahrens möglichst vollständig entfernt wird. Bei einer derartigen Dekontamination wird entweder das gesamte Kühlmittelsystem bzw. ein davon etwa durch Ventile abgetrennter Teil mit einer wässrigen Reinigungslösung befüllt oder es werden einzelne Bauteile des Systems in einem separaten, die Reinigungslösung enthaltenden Behälter behandelt, wobei sich die Oxidschicht auflöst. Die dabei aus der Oxidschicht in die Lösung übergetretenen Metallionen können dann aus der Lösung entfernt werden, indem diese über einen Ionentauscher geleitet wird. Problematisch dabei ist insbesondere die dabei entstehende große Menge an radioaktiven Abfall, deren Entsorgung mit hohem Aufwand und hohen Kosten verbunden ist.

[0004] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit welchem sich die Ansammlung

von radioaktivem Material in einem Kreislauf der eingangs genannten Art verringern lässt.

[0005] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Danach wird auf einer mit dem Reaktorkühlmittel in Berührung stehenden Oberfläche einer Komponente des Kreislaufs ein hydrophober Film aus einer amphiphilen Substanz erzeugt. Es hat sich überraschender Weise gezeigt, dass der hydrophobe Film eine gewisse Durchlässigkeit für Wassermoleküle, nicht jedoch für unpolare Moleküle wie Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid aufweist. Wassermoleküle können somit zur Komponentenoberfläche vordringen, so dass sich dort eine Oxidschicht bilden kann.

[0006] Weiterhin war überraschend, dass der hydrophobe Film eine Filterwirkung u.a. gegenüber im Kühlmittel enthaltene Ionen aufweist. Ein Einbau von aus dem Kühlmittel stammenden radioaktiven Nuklidionen in eine sich auf einer Komponentenoberfläche bildenden Oxidschicht ist daher verhindert oder zumindest vermindert, was eine verringerten Strahlungsintensität der Komponenten des Kühlkreislaufs zur Folge hat. Vorteilhaft ist weiterhin, dass bei einer späteren Dekontamination die Menge des radioaktiven Abfalls verringert ist.

[0007] Die jeweilige Oberfläche, auf der ein hydrophober Film erzeugt werden soll, kann metallisch blank sein oder eine bereits im Reaktorbetrieb oder auch auf sonstige Weise entstandene Oxidschicht aufweisen. Im erstgenannten Fall wird der Film auf eine durch ein Dekontaminationsverfahren von einer Oxidschicht im Wesentlichen befreiten Oberfläche oder auf die Oberfläche einer neuen, in den Kreislauf einzubauenden oder eingebauten Komponente aufgebracht.

[0008] Besonders vorteilhaft ist, wenn das Verfahren nach der Durchführung einer Teil- oder Vollkreis-Dekontamination des Kühlkreislaufs oder bei einer neuen Komponente durchgeführt wird, welche eine bereits eingebaute Komponente ersetzt. Die entsprechenden Komponentenoberflächen sind dann zum Zeitpunkt der Erzeugung eines hydrophoben Films nur wenig oder überhaupt nicht radioaktiv belastet, so dass die oben genannten vorteilhaften Effekte besonders ausgeprägt sind. Die Erzeugung eines Films auf einer bereits vorhandenen Oxidschicht ist dann zweckmäßig, wenn es sich um eine erfindungsgemäß erzeugte Oxidschicht, also um eine solche handelt, die unter einem auf die Oberfläche aufgetragenen hydrophoben Film entstanden ist, wenn dieser sich nach längerer Betriebsdauer ganz oder teilweise abgelöst hat.

[0009] Die Zudosierung der filmbildenden amphiphilen Substanz in das Kühlmittel erfolgt vorzugsweise zu einem außerhalb des Leistungsbetriebs des

Reaktors liegenden Zeitpunkt, also in einer Phase, in der das Leistungsniveau des Reaktors noch nicht auf den kritischen Zustand eingeregelt ist. Aufgrund der gegenüber dem Leistungsbetrieb stark reduzierten Strahlungsintensität im Reaktordruckbehälter ist die Gefahr eines radiolytischen Abbaus der amphiphilen Substanz verringert. So kann der hydrophobe Film beispielsweise während der Anfahrphase des Reaktors erzeugt werden, wobei die Möglichkeit besteht, die Filmbildung abzuschließen, bevor das Strahlungsniveau auf ein für die amphiphile Substanz schädliches Niveau angestiegen ist. Auch kann eine Filmbildung im Zuge einer Revisionsmaßnahme vorgenommen werden, bei der die Brennelemente aus dem Reaktordruckbehälter entfernt sind.

[0010] Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird vor der Erzeugung des hydrophoben Films auf die Oberfläche einer Komponente des Kühlkreislaufs wenigstens eine Depotschicht aufgebracht. Unter einer Depotschicht ist im vorliegenden Zusammenhang eine chemische Verbindung oder ein Element, beispielsweise ein Edelmetall wie Platin, zu verstehen, welches einen Einfluss auf eine sich auf der Komponentenoberfläche bildende Oxidschicht hat. Die Depotschicht oder ein Precursor davon wird in das Kühlmittel dosiert, wobei sie durch das den Kühlkreislauf durchströmende Kühlmittel über den gesamten Kreislauf bzw. einen abgetrennten Bereich davon verteilt. Die Depotschicht wird an der Oberfläche einer Komponente, beispielsweise wenn im Kühlmittel reduktive Bedingungen herrschen, abgeschieden. Durch die genannte Vorgehensweise ergibt sich ganz allgemein die Möglichkeit, die an der Komponentenoberfläche vorhandene Depotschicht oder eine entsprechende Depotschicht mit Hilfe des sie überdeckenden hydrophoben Films vor der Einwirkung eines im Kühlmittel enthaltenen Agens unter den Bedingungen während der Anfahrphase des Reaktors oder im Leistungsbetrieb zu schützen, um etwa eine Reaktion zu unterbinden, welche beispielsweise eine chemische Umwandlung der Depotschicht oder die Entstehung von unerwünschten Reaktionsprodukten zur Folge hat.

[0011] Besonders vorteilhaft ist die in Rede stehende Verfahrensvariante, wenn zur Erzeugung einer Depotschicht Salze der Chromsäure, beispielsweise Eisenchromat oder Zinkchromat dem Kühlmittel zudosiert werden sollen. An der Oberfläche der Komponenten wird das sechswertige Chrom der genannten Salze in Zusammenarbeit mit dem Eisen der Komponenten als Reaktionspartner zu dreiwertigem Chrom reduziert, so dass sich Chromite an der Komponentenoberfläche abscheiden. Das dreiwertige Chrom wird in die auf der Oberfläche aufwachsende Oxidschicht eingebaut, wobei sich chromreiche Spinell-Oxide mit hoher Schutzwirkung bilden. Während der Anfahrphase des Kernreaktors liegen im Kühlmittel etwa auf Grund darin gelösten Sauer-

stoffs oder Wasserstoffperoxids oxidative Verhältnisse vor, was zu einer Oxidation des abgeschiedenen Chromits zu Chromat während der Anfahrphase des Reaktors führt. Erfindungsgemäß wird dies jedoch durch den hydrophoben Film verhindert, so dass, wenn spätestens gegen Ende der Anfahrphase im Kühlkreislauf wieder reduktive Verhältnisse vorliegen, das vorher auf die Komponentenoberflächen abgeschiedene Chromit in unverminderter Menge vorliegt.

[0012] Im Falle einer Platin-Depotschicht besteht etwa aufgrund einer unvollständigen Beschichtung der Komponentenoberflächen mit Platin die Gefahr der Entstehung von Kontaktkorrosion. Diese lässt sich wirkungsvoll durch einen hydrophoben Film der in Rede stehenden Art, welcher eine Barriere gegenüber im Kühlmittel gelösten Sauerstoff bildet, verhindern. Um die Entstehung von Kontaktkorrosion bereits während der Erzeugung der Platin-Depotschicht zu verhindern, wird die Platin-Behandlung unter reduzierenden Bedingungen durchgeführt.

[0013] Als besonders wirksam für einen hydrophoben Film sind amphiphile Substanzen mit einer aliphatischen, 8 bis 22 Kohlenstoffatomen enthaltenden Gruppe. Die polare Gruppe der amphiphilen Substanz ist beispielsweise eine Amino- oder eine Säuregruppe, beispielsweise einer Phosphonsäuregruppe. Beispiele für den in Rede stehenden Zweck gut geeignete amphiphile Substanzen sind Alkylamine und Alkylphosphonsäuren.

[0014] Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung (**Fig. 1**), welche in stark schematisierter Form den Primärkreislauf eines Druckwasserreaktors zeigt, näher erläutert.

[0015] Der in **Fig. 1** gezeigte Primärkreislauf eines Druckwasserreaktors umfasst einen Reaktordruckbehälter **1**, in dem sich Brennstäbe **2** befinden. Über Anschlussstutzen **3** ist an dem Reaktordruckbehälter **1** ein Rohrleitungssystem **4** angeschlossen, in welches verschiedene Komponenten, bspw. ein Dampferzeuger und eine Kühlmittelpumpe (nicht gezeigt), zwischengeschaltet sind.

[0016] Die Komponenten sind durch das Rechteck **6** in **Fig. 1** symbolisiert. Die Dosierung einer einen hydrophoben Film auf den Oberflächen des Primärkreislaufs bildenden amphiphilen Substanz, im Folgenden wird kurz von einem Filmbildner gesprochen, erfolgt beispielsweise während der Anfahrphase des Reaktors. Falls die Bildung eines Films auf den inneren Oberflächen des Reaktordruckbehälters **1** und den Oberflächen der Brennstäbe **2** nicht erwünscht ist, kann der Reaktordruckbehälter **1** fluidisch vom übrigen Kühlkreislauf abgetrennt werden. Für die Dosierung des Filmbildners kann das anlageneigene Dosiersystem (nicht gezeigt) verwendet werden.

[0017] Das Erzeugen eines hydrophoben Films auf den Oberflächen des Kühlkreislaufes erfolgt vorzugsweise im Anschluss an eine Vollkreis- oder ein Teilkreisdekontamination oder wenn eine Komponente aus dem Kreislauf entfernt und durch eine neue ersetzt wird. In letzterem Fall ist die Oberfläche der neuen Komponente im Wesentlichen noch blank, d.h. noch nicht mit einer Oxidschicht überzogen, wie sie im Leistungsbetrieb des Reaktors entsteht. Die Dosierung erfolgt bei Temperaturen etwa ab 70°C.

[0018] Mit zunehmender Temperatur und damit zunehmender Brownscher Molekularbewegung können sich die Van-der-Waals-Bindungen zwischen den unpolaren Gruppen unter Bildung von Lücken auftrennen, so dass Wassermoleküle in diese Lücken gelangen können, wobei sie aufgrund ihres Dipolcharakters durch das an der Oberfläche der Komponenten herrschende elektrische Potential angezogen werden. Eine Kontamination der sich zwischen dem Film und den Komponentenoberflächen bildenden Oxidschichten durch Einbau radioaktiver Substanzen findet jedoch auch bei hohen Temperaturen nicht oder allenfalls in geringem Ausmaß statt. Im Falle von ionalen Radionukliden liegt dies daran, dass diese, bedingt durch ihre Ladung, eine relativ große Hydrathülle und damit eine effektive Größe aufweisen, die einen Durchtritt durch den hydrophoben Film zumindest behindert.

[0019] Der Aufbau von Radioaktivität in sich bildenden Oxidschichten beruht auch auf der Anlagerung oder Inkorporierung von Kolloiden welche radioaktive Nuklide enthalten. Kolloide, die eine Größe bzw. einen Radius von etwa 1 nm bis 500 nm aufweisen, sind um Größenordnungen größer als hydratisierte Ionen, sodass ein Durchtritt durch den hydrophoben Film praktisch ausgeschlossen ist. Während der Anfahrphase des Reaktors und auch während des sich daran anschließenden Leistungsbetriebs ist somit eine Bildung von Oxidschichten möglich, welche gegenüber Oxidschichten bei üblicher Vorgehensweise, also solchen Oxidschichten, die mit dem Kühlmittel in unmittelbarem Kontakt stehen, eine wesentlich verringerte Radioaktivität aufweisen.

[0020] Aufgrund der mit dem Kühlmittel transportierten Radionuklide herrscht im Leitungssystem bzw. in den zwischengeschalteten Komponenten eine gewisse radioaktive Strahlung vor. Diese ist jedoch vergleichsweise gering, so dass ein radiolytischer Abbau der organischen Gruppen des Films nicht zu befürchten ist.

[0021] Für die oben beschriebenen Schutzwirkungen des hydrophoben Films reicht es aus, wenn dieser in einer einmolekularen Schicht auf den Komponentenoberflächen vorliegt. Um dies zu erreichen ist es zunächst zweckmäßig die geometrische Oberfläche des Kreislaufsystems oder eines Abschnitts da-

von bei der Berechnung der erforderlichen Menge an Filmbildner zu berücksichtigen. Je nach Art- und Laufzeit der Anlage weisen die Oberflächen des Kühlkreislaufs eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Rauigkeit auf, was durch einen Faktor beispielsweise von 1,5 bis 2,5 berücksichtigt werden kann. Die für die geometrische Oberfläche berechnete Menge an Filmbildner wird dann mit diesem Faktor multipliziert. Während der Dosierung des Filmbildners ist es zweckmäßig, dass an mehreren über den Kühlkreislauf verteilten Stellen die Konzentration des Filmbildners im Kühlmittel bestimmt bzw. gemessen wird. Die amphiphilen Moleküle weisen eine größere Bindungsaffinität zu metallisch blanken oder eine Oxidschicht aufweisenden Oberflächen auf als zu Oberflächenbereichen, die bereits mit einem hydrophoben Film belegt sind. Dies führt dazu, dass – bei konstanter Dosierate – die Konzentration des Filmbildners im Kühlmittel zunächst abnimmt und mit einem asymptotischen Konzentrationsverlauf später eine im Wesentlichen gleich bleibende Konzentration an Filmbildner beispielsweise von 1 ppm erreicht wird. Es hat sich dann eine vollständige, im Wesentlichen unimolekulare Schicht von Filmbildner auf den Komponentenoberflächen gebildet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verringerung der radioaktiven Kontamination eines wasserführenden Kreislaufs eines Kernkraftwerks, insbesondere des Primärkreislaufs eines Druckwasserreaktors, eines Siedewasserreaktors oder eines Schwerwasserreaktors, bei dem auf einer mit dem Reaktorkühlmittel in Berührung stehenden Oberfläche einer Komponente des Kreislaufs ein hydrophober Film aus einer amphiphilen Substanz erzeugt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der hydrophobe Film im Anschluss an eine Teil- oder Vollkreisdekontamination des Kreislaufs erzeugt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Falle des Austauschs einer Komponente durch eine neue Komponente der hydrophobe Film auf der neuen Komponente erzeugt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der hydrophobe Film zu einem außerhalb des Leistungsbetriebs befindlichen Zeitpunkt erzeugt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der hydrophobe Film während der Anfahrphase des Reaktors erzeugt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass vor der Er-

zeugung des hydrophoben Films auf die Oberfläche wenigstens eine Depotsubstanz aufgebracht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Depotsubstanz ein Edelmetall ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Depotsubstanz ein Salz der Chromsäure ist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die amphiphile Substanz als unpolare Gruppe eine aliphatische Gruppe enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch eine aliphatische Gruppe mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die amphiphile Substanz als polare Gruppe, eine Säure- oder Aminogruppe enthält.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

